



AUSGEGEBEN AM
29. NOVEMBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 953 117

KLASSE 39c GRUPPE 16

INTERNAT. KLASSE C 08 g ———

C 8628 IV b / 39c

Dr. Walter Gumlich, Marl (Kr. Recklinghausen),
Dr. Gottfried Sprock, Marl (Kr. Recklinghausen),
und Dr. Karl Mönkemeyer, Marl (Kr. Recklinghausen)
sind als Erfinder genannt worden

Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl (Kr. Recklinghausen)

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Polyestern

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 17. Dezember 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 30. Mai 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. November 1956

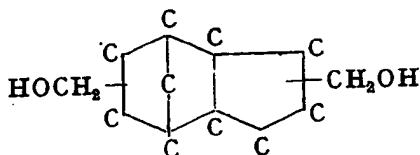
Es ist bekannt, ungesättigte Polyester durch Kondensation von ungesättigten Dicarbonsäuren, die gegebenenfalls teilweise durch gesättigte mehrbasische Carbonsäuren ersetzt sein können, mit mehrwertigen Alkoholen herzustellen und die ungesättigten Polyester dann mit Vinylverbindungen zu polymerisieren. Derartige ungesättigte Polyester stellen mehr oder weniger viskose, stark klebrige Harze dar, die sich zusammen mit Vinylverbindungen nur dann zu klebfreien Mischpolymerisaten polymerisieren lassen, wenn unter Luftabschluß gearbeitet wird. Insbesondere die Herstellung dünner Überzüge ist dadurch sehr erschwert.

Es wurde nun gefunden, daß man verbesserte ungesättigte Polyester durch Kondensation von un-

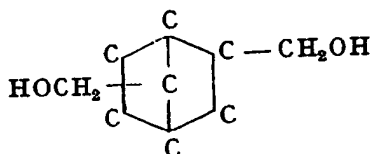
gesättigten Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen herstellen kann, wenn man dabei polycyclische mehrwertige Alkohole umsetzt, bei welchen die Hydroxylgruppen auf verschiedene Ringe eines zweckmäßig kondensierten Ringsystems verteilt sind.

Als ungesättigte mehrbasische Carbonsäuren lassen sich Maleinsäure, Fumarsäure sowie deren Anhydride verwenden. Ein Teil der ungesättigten Dicarbonsäuren, kann durch gesättigte mehrbasische Säuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Phthalsäure, sowie deren Anhydride ersetzt werden. Polycyclische mehrwertige Alkohole, bei welchen die Hydroxylgruppen auf verschiedene Ringe eines

zweckmäßig kondensierten Ringsystems verteilt sind, sind die aus Dicyclopentadien durch Behandeln mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung zum Diol erhältlichen Produkte, die vermutlich die Formel



besitzen. Weiter gehören zu den beanspruchten mehrwertigen Alkoholen die durch Behandeln der nach dem Diels-Alder-Prinzip aus Cyclopentadien und ungesättigten Alkoholen, wie Allylalkohol, Methallylalkohol, erhaltenen Addukte mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung zu den Diolen entstehenden Verbindungen mit der vermutlichen Formel



Diese polycyclischen mehrwertigen Alkohole können gegebenenfalls im Gemisch mit anderen mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1, 2-Propylenglykol, 1, 3-Butylenglykol, 1, 4-Butandiol, 1, 6-Hexandiol, verwendet werden. Im allgemeinen zieht man es jedoch vor, die unvermischten polycyclischen mehrwertigen Alkohole einzusetzen.

Außer den mehrbasischen Carbonsäuren und den mehrwertigen Alkoholen kann man bei der Herstellung der ungesättigten Polyester gegebenenfalls auch Zusätze an einwertigen Carbonsäuren oder Alkoholen machen. Diese Zusätze dienen dazu, ein unerwünscht hohes Molekulargewicht der ungesättigten Polyester zu vermeiden.

Die Kondensation erfolgt in bekannter Weise durch Erhitzen der Komponenten, gegebenenfalls in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, wobei man zweckmäßig für eine laufende Entfernung des bei der Kondensation entstehenden Reaktionswassers mit Hilfe eines Inertgasstromes oder eines mit dem Wasser ein Azeotrop bildenden Hilfslösungsmittels Sorge trägt.

Die ungesättigten Polyester können mit Vinylverbindungen, wie Styrol, Alkylstyrolen, Chlorstyrolen, Vinylnaphthalin, Vinylacetat, zusammen zu Mischpolymerisaten polymerisiert werden. Als Katalysatoren für die Mischpolymerisation verwendet man Peroxyde, Redox-Systeme, Siccative. Je nach Wunsch kann die Polymerisation bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen, gegebenenfalls ist es sogar möglich, eine reine Wärmepolymerisation durchzuführen.

Die erhaltenen ungesättigten Polyester sind meist, insbesondere dann, wenn man von unvermischten polycyclischen mehrwertigen Alkoholen

ausgeht, feste Körper, welche vollkommen klebfrei sind und sich leicht zerteilen lassen. Sie sind im Gegensatz zu den bekannten ungesättigten Polyestern unbeschränkt lagerfähig, leicht zu verpacken und leicht zu dosieren. Geht man von Mischungen der polycyclischen mehrwertigen Alkohole mit anderen mehrwertigen Alkoholen aus, so treten diese vorteilhaften Eigenschaften nicht ausgeprägt in Erscheinung. Jedoch bewirken bereits verhältnismäßig geringe Anteile an polycyclischen mehrwertigen Alkoholen in dem Ausgangsgemisch der mehrwertigen Alkohole bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern eine merkliche Verbesserung der Eigenschaften in bezug auf Klebfreiheit.

Polymerisiert man die mit Hilfe von polycyclischen mehrwertigen Alkoholen hergestellten ungesättigten Polyester zusammen mit Vinylverbindungen zu Mischpolymerisaten, so erhält man auch ohne Luftausschluß und ohne Wärme klebfreie Produkte, die nach einfachem Auftragen auf Oberflächen bei Raumtemperatur um so besser an der Luft zu klebfreien harten Filmen trocknen, je dünner die Schichtdicke gewählt ist. Diese vorteilhafte Eigenschaft tritt auch dann noch zutage, wenn man die aus polycyclischen mehrwertigen Alkoholen hergestellten ungesättigten Polyester im Verschnitt mit bekannten Polyestern zusammen mit Vinylverbindungen zu Mischpolymerisaten polymerisiert. Gegebenenfalls muß bei einem Verschnitt mit bekannten ungesättigten Polyestern lediglich eine längere Zeitdauer bis zur Trocknung in Kauf genommen werden.

Beispiel 1

98 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid, 296 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid und 608 Gewichtsteile des Diols, welches durch Behandlung von Dicyclopentadien mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung gewonnen wurde, werden nach Zusatz von 0,5 Gewichtsteilen Trichloräthylphosphorigsäureester und 0,2 Gewichtsteilen Hydrochinon und unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 15 Stunden unter Rühren auf 190° erhitzt, wobei nahezu die berechnete Wassermenge entweicht. Man erhält einen ungesättigten Polyester, der nach dem Erkalten eine weiße, nicht klebende, trockene Masse darstellt, die sich leicht zerkleinern läßt.

70 Gewichtsteile dieses Polyesters werden mit 30 Gewichtsteilen Styrol bis zur Homogenität verrührt. Die fast farblose, klare Lösung weist eine Säurezahl von 9 auf.

100 Gewichtsteile dieser Lösung werden mit 4 Gewichtsteilen einer 50%igen Cyclohexanonperoxydlösung in Cyclohexanon und 2 Gewichtsteilen einer 10%igen Kobaltnaphthenatlösung in Toluol gut gemischt und auf Holz, Glas oder Eisenblech in einer Dicke von weniger als 100 µ aufgestrichen. Der Verlauf des Aufstriches ist auf allen Materialien sehr gut, und es zeigt sich im Gegensatz zum Aufstrich von nicht oberflächentrocknenden Polyesterharzen keinerlei Kraterbildung. Auch bei

Einstellung auf Spritzkonsistenz mit Monostyrol ändern sich diese Eigenschaften nicht. In dieser dünnen Schicht tritt sogenannte Staubtrocknung nach 30 bis 60 Minuten, klebfreie Trocknung bereits nach 3 bis 4 Stunden ein.

Beispiel 2

98 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid, 296 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid, 392 Gewichtsteile des Diols, welches durch Behandlung von Dicyclopentadien mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung gewonnen wurde, und 70 Gewichtsteile Äthylenglykol werden nach Zusatz von 0,5 Gewichtsteilen Tri-oktylphosphorigsäureester und 0,2 Gewichtsteilen Hydrochinon unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 15 Stunden unter Rühren auf 190° erhitzt. Man erhält eine feste, nicht klebende Masse, welche sich leicht zerkleinern läßt.

70 Gewichtsteile dieses Polyesters werden mit 30 Gewichtsteilen Styrol verrührt. Die so erhaltene wasserklare Mischung weist bei einer Säurezahl von 11,3 eine Farbzahl von 1 auf.

100 Gewichtsteile dieser Lösung werden nach Zugabe von 4 Gewichtsteilen einer 50%igen Cyclohexanonperoxydlösung in Cyclohexanon und 2 Gewichtsteilen einer 10%igen Kobaltnaphthenatlösung in Toluol auf Holz, Glas oder Eisenblech in der gleichen geringen Schichtdicke wie in Beispiel 1 aufgebracht. Die Staubtrocknung erfolgt in der gleichen Zeit wie beim Beispiel 1, nämlich in 30 bis 60 Minuten, die klebfreie Trocknung erfordert etwas längere Zeit, nämlich 6 bis 8 Stunden.

Verarbeitet man die erhaltene Lösung zusammen mit den bekannten nicht lufttrocknenden ungesättigten Polyestern, so erhält man ebenfalls lufttrocknende Produkte, wobei die Trocknungszeit mit den nicht lufttrocknenden Anteilen zunimmt. Eine Mischung von 50 Gewichtsteilen der Lösung nach Beispiel 2, 50 Gewichtsteilen eines bekannten ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, Phthalsäure und Äthylenglykol, Äthylendiglykol, 4 Gewichtsteilen Cyclohexanonperoxydlösung und 2 Gewichtsteilen Kobaltnaphthenatlösung ergibt nach dem Auftragen in 40 µ Dicke staubfreie Trocknung nach 60 Minuten und klebfreie Trocknung nach 10 bis 15 Stunden.

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 2, ersetzt aber die 70 Gewichtsteile Äthylenglykol durch 120 Gewichtsteile Diäthylenglykol und erhält auch hier einen festen, nicht klebenden Ester. Eine Lösung von 70 Gewichtsteilen hiervon und 30 Gewichtsteilen Styrol weist eine Säurezahl von 9,3 bei einer Farbzahl von 1 auf. Bei der Weiterverarbeitung entsprechend den Beispielen 1 und 2 erhält man

Produkte, die besser trocknen als die Produkte des Beispiels 2.

Beispiel 4

196 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid, 148 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid und 608 Gewichtsteile des Diols, welches durch Behandlung von Dicyclopentadien mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung gewonnen wurde, werden nach Zusatz von 0,5 Gewichtsteilen Tri-oktylphosphorigsäureester und 0,2 Gewichtsteilen Hydrochinon unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 12 Stunden auf 190° erhitzt, wobei nahezu die berechnete Menge Wasser entweicht. Man erhält einen ungesättigten Polyester, der ebenso fest und klebfrei ist wie die in den vorgenannten Beispielen erhaltenen.

60 Gewichtsteile des ungesättigten Polyesters werden mit 40 Gewichtsteilen Styrol verrührt; die klare Lösung besitzt eine Säurezahl von 5,6 und eine Farbzahl von 2.

Auch mit der Hälfte der in den vorhergehenden Beispielen verwendeten Katalysator- und Beschleunigermengen erfolgt sowohl die staubfreie als auch die klebfreie Trocknung von dünnen Aufstrichen der Lösung schneller als in den vorhergehenden Beispielen.

Beispiel 5

122,5 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid, 370 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid und 605 Gewichtsteile des Diols, welches man aus dem Addukt von Cyclopentadien und Allylalkohol — dem 2, 5-Endomethylen-4³-tetrahydro-benzylalkohol — durch Behandeln mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließende Hydrierung erhält, werden nach Zusatz von 0,5 Gewichtsteilen Tri-chloräthylphosphorigsäureester und 0,2 Gewichtsteilen Hydrochinon und unter Durchleiten eines Stickstoffstromes unter Rühren 15 Stunden auf 190° erhitzt, wobei nahezu die berechnete Menge an Wasser entweicht. Nach dem Erkalten stellt der erhaltene ungesättigte Polyester eine weiße, feste, nicht klebende Masse dar, welche sich leicht zerkleinern läßt.

Die Mischung von 65 Gewichtsteilen dieses Esters mit 35 Gewichtsteilen Styrol weist eine Säurezahl von 6 und eine Farbzahl von 1 auf.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Polyestern durch Kondensation von ungesättigten Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Dicarbonsäuren mit polycyclischen mehrwertigen Alkoholen, deren Hydroxylgruppen auf verschiedenen Ringen eines zweckmäßig kondensierten Ringsystems verteilt sind, umsetzt.